

PAT-NO: JP410045722A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10045722 A

TITLE: METAL BINUCLEAR COMPLEX, ITS  
PRODUCTION AND OPTICAL  
ELEMENT USING THE SAME

PUBN-DATE: February 17, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KISHII, NORIYUKI

TAMURA, SHINICHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SONY CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08207278

APPL-DATE: August 6, 1996

INT-CL (IPC): C07D235/18, C07D277/66 , C09K011/06 ,  
H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new metal binuclear complex usable as an optical electronic material such as a light emitting diode by reacting a specific binuclear complex with hydroxyphenylbenzimidazole, etc.

SOLUTION: This metal binuclear complex is represented by formula I [M(II) is a group II A element or II B element of the Periodic Table; X is a counter anion of a halogen, an alkoxy or a thiol; R<SP>1</SP> to

R<sub>8</sub> are each  
H, a halogen, OH, nitro, carboxyl, amino, amide, a  
substituted alkyl, etc.],  
e.g. 2- hydroxyphenylbenzimidazole zinc binuclear complex.  
The compound of  
formula I is obtained by reacting a metal salt of the formula  
M(II)X<sub>2</sub>  
with the compound of formula II in an alcohol (e.g. ethanol)  
at about the  
boiling point of the alcohol. An organic luminous material  
having high  
electron transport property, various chromaticity such as  
blue emission, high  
luminance and high fluorescent is efficiently obtained by the  
method. An  
optical element such as an organic electroluminescent element  
radiating a light  
of various chromaticity in a high luminance is obtained by  
using the organic  
material.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45722

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 235/18			C 0 7 D 235/18	
277/66			277/66	
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
// H 0 5 B 33/22			H 0 5 B 33/22	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-207278

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月6日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 岸井 典之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 田村 眞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

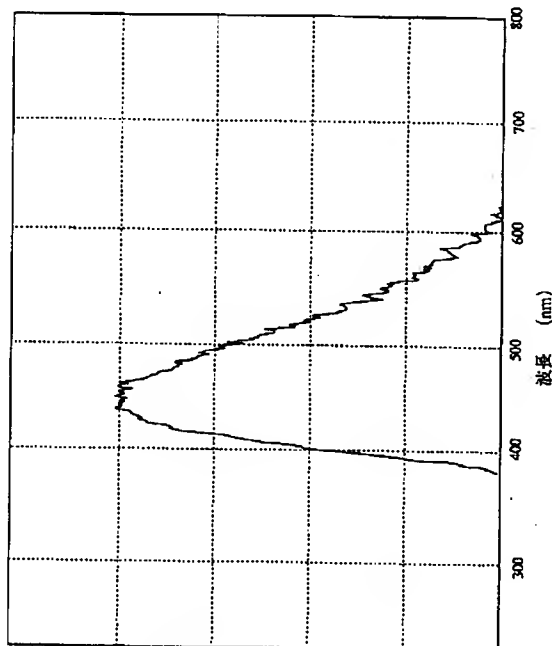
(54) 【発明の名称】 金属複核錯体およびその製造方法、ならびにこの金属複核錯体を用いた光学素子

(57) 【要約】

【課題】 高電子輸送性、高輝度ならびに種々の色度が得られる新規有機電子材料およびその効率的な製造方法、ならびにこれを用いた光学素子を提供する。

【解決手段】 2-ヒドロキシフェニルベンズイミダゾールまたは2-ヒドロキシフェニルベンズチアゾールと、第2A族元素または第2B族元素の複核錯体を採用する。アルコール溶媒中での反応により、効率的に合成できる。

【効果】 青色発光をはじめとする種々の色度を有し、高輝度の有機EL素子等の作製が可能となる。



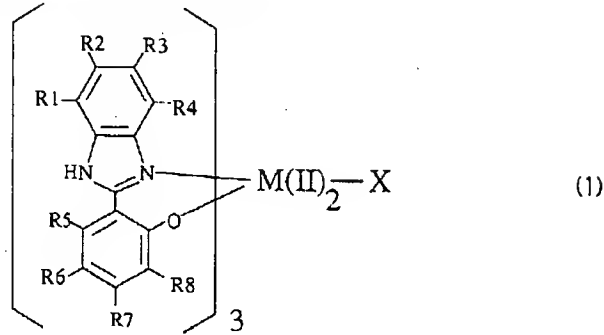
発光強度 (任意単位)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されることを特徴\*

\*とする金属複核錯体。

【化1】



(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、

Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、

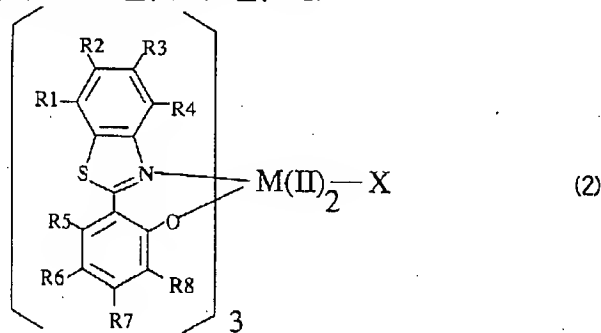
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup>

は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、※20

※アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族のうちのいずれか1種を表す。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示されることを特徴とする金属複核錯体。

【化2】



(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、

Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup>

は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基★

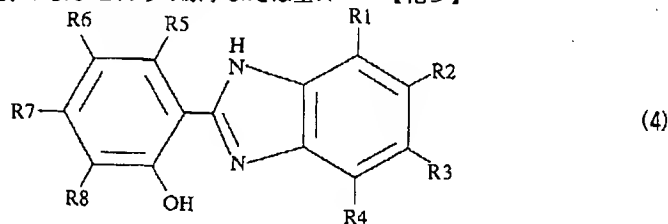
★で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族のうちのいずれか1種を表す。)

【請求項3】 下記一般式(3)で示される金属塩と、下記一般式(4)で示される化合物とを、アルコール中で反応させて、下記一般式(1)で示される金属複核錯体を得ることを特徴とする金属複核錯体の製造方法。

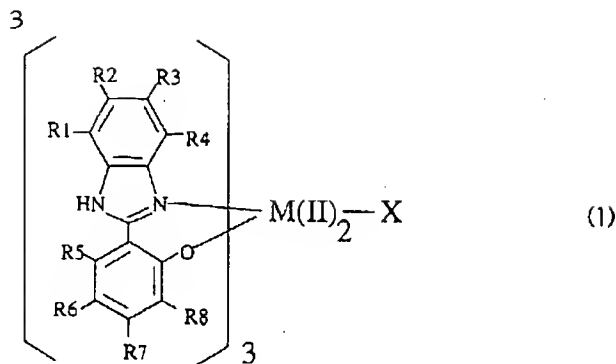
M(II)X<sub>2</sub>

(3)

【化3】



【化4】



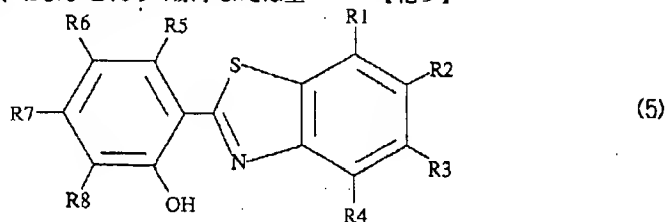
(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、  
Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基\*

\*で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族のうちのいずれか1種を表す。)

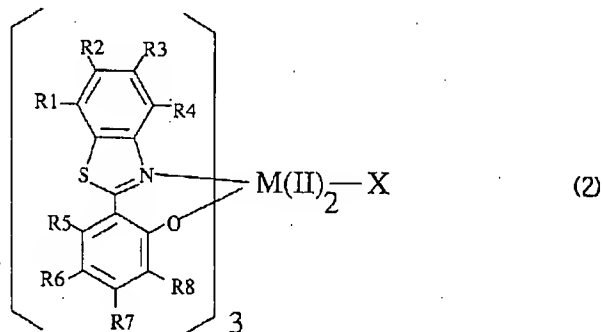
【請求項4】 下記一般式(3)で示される金属塩と、  
下記一般式(5)で示される化合物とを、アルコール中  
で反応させて、下記一般式(2)で示される金属複核錯  
体を得ることを特徴とする金属複核錯体の製造方法。



【化5】



【化6】



(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、  
Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基  
で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族のうちのいずれか1種を表す。)

【請求項5】 前記アルコールとして、炭素数1~12  
の低級アルコールを用いることを特徴とする請求項3ま

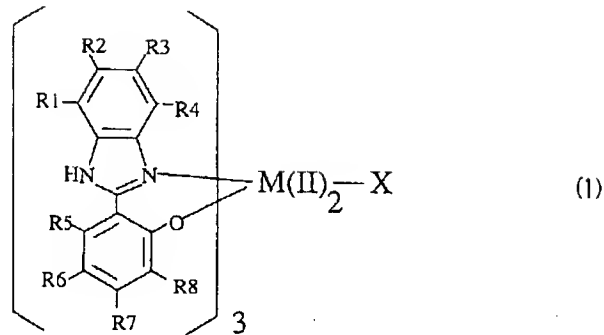
※たは4記載の金属複核錯体の製造方法。

40 【請求項6】 前記一般式(4)または(5)に示され  
る化合物から水素原子を引き抜くために、前記アルコ  
ール中にアルカリを添加して前記反応をおこなうこと  
を特徴とする請求項3または4記載の金属複核錯体の製造方法。

【請求項7】 発光層および電子輸送層のいずれか少  
なくとも一方を有する光学素子であって、  
前記発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一  
方には、

下記一般式(1)で示される少なくとも1種の金属複核  
錯体が含有されていることを特徴とする光学素子。

【化7】

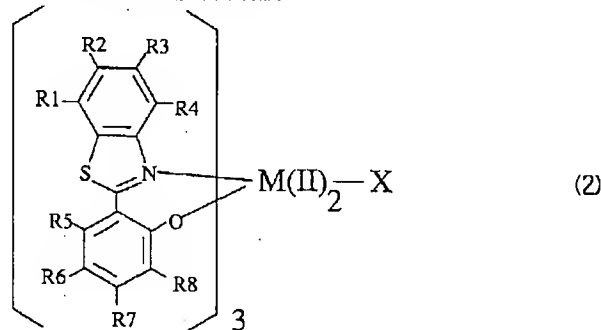


(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、  
Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基  
20 で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族\*

\*のうちのいずれか1種を、それぞれ表す。)

【請求項8】 発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方を有する光学素子であって、  
前記発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方には、  
下記一般式(2)で示される少なくとも1種の金属複核錯体が含有されていることを特徴とする光学素子。

【化8】



(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、  
Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基  
40 で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族のうちのいずれか1種を表す。)

【請求項9】 前記一般式(1)または(2)で示される金属複核錯体に加えて、  
さらに蛍光色素が含有されていることを特徴とする請求項7または8記載の光学素子。

【請求項10】 基板上に、陽極と、ホール輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することを特徴とする請求項7または8記載の光学素子。

※【請求項11】 前記発光素子は、エレクトロルミネセンス素子であることを特徴とする請求項7または8記載の光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な金属複核錯体およびその製造方法、ならびこの金属複核錯体を用いた光学素子に関し、さらに詳しくは、発光素子等の光学的電子材料として好適な金属複核錯体およびその製造方法、ならびにこの金属複核錯体を用いた光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機発光物質を用いた発光素子として、オキシニ錯体を用いた例が報告 (Appl. Phys. Lett., 51 (12), 21 (Sept. 1987)) されて以来、全固体型のフラットパネルディスプレイ等への応用を目指した研究が進められている。高発光効率を得るための材料としては、亜鉛錯体やアルミニウム錯体等、種々の金属錯体が現在ま

※50

で提案されている。

【0003】しかしながら、比較的高輝度が得られる有機EL素子においても、輝度、色度ともに充分なものではなく、さらに様々の発光色を得るためにも新規な有機発光物質の開発が望まれている。

【0004】本発明者らはかかる要望に応えるために一連の検討を鋭意進めた結果、所定の配位子を有する特定の金属複核錯体が種々の色度の高輝度、高蛍光性および高電子輸送性を有する有機発光物質となりうるとの知見を得た。特願平7-137307号明細書として出願した、配位子としてヒドロキシベンズオキサゾールとキノ

リノールを採用するものはその一例である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる技術背\*

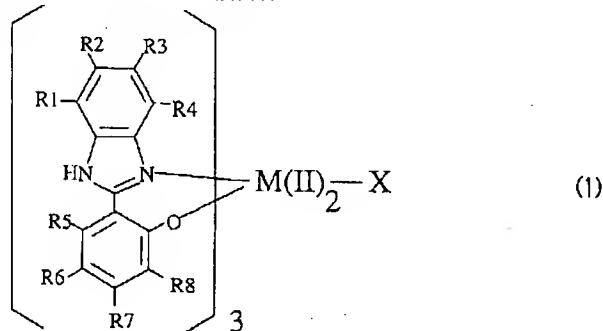
\*景に鑑み提案するものであり、さらなる一層の高輝度、高蛍光性、種々の色度、高電子輸送性を有する新規有機材料およびその効率的な製造方法を提供することである。また本発明の別の課題は、かかる新規有機材料を用いることにより、種々の色度で高輝度に発光する光学素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した課題を達成するために提案するものである。すなわち本発明の金属複核錯体は、下記一般式(1)または(2)で示されることを特徴とする。

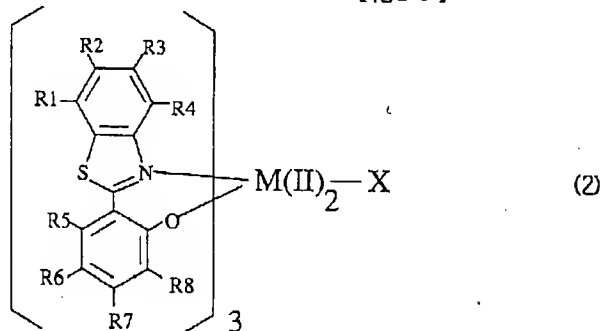
【0007】

【化9】



【0008】

※ ※【化10】



(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、およびこれらの原子または基で置換されたアルキル基、アリール基および複素芳香族のうちのいずれか1★

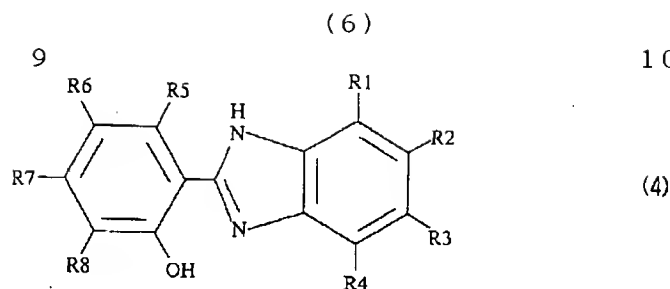
★種を表す。)

【0009】また本発明の金属複核錯体の製造方法は、下記一般式(3)で示される金属塩と、下記一般式(4)または(5)で示される化合物とを、アルコール中で反応させて、上記一般式(1)または(2)で示される金属複核錯体を得ることを特徴とする。

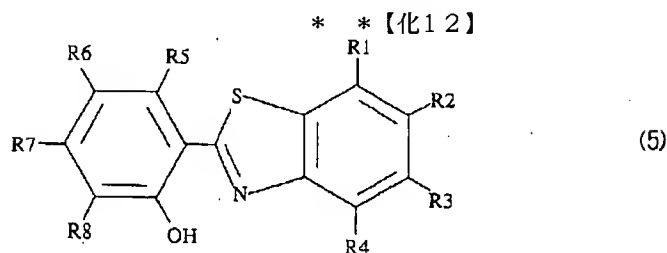
M(II)X<sub>2</sub> (3)

【0010】

【化11】



【0011】



(ただし、M(II)は周期表第2A族元素および第2B族元素のうちのいずれか1種の金属を、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基およびチオール基のうちのいずれか1種の対アニオンを、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> およびR<sup>8</sup> は、それぞれ独立に

※ば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム等他のアルカリを用いてもよい。

【0014】一般式(3)で示される金属塩としては、後述する実施例においては塩化亜鉛を採用したが、陰イオンとしては溶媒への溶解度の観点から選択すればよく、塩化物に限定されるものではない。また金属としてはBe、Mg、Ca、Sr、BaあるいはRa等の周期表第2A族元素や、Zn、CdあるいはHg等の周期表第2B族元素が望ましい。

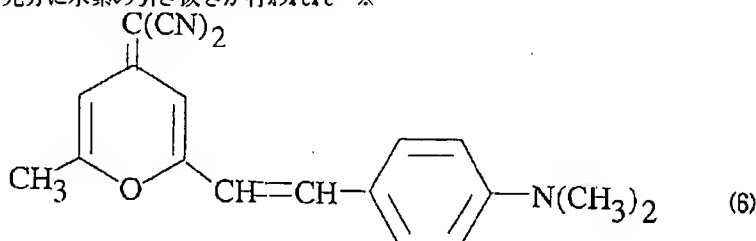
【0012】反応溶媒のアルコールとしては、炭素数1～12の低級アルコールを用いることが望ましい。アルコールは2価金属の複核錯体を安定化させ、目的物を良好に得ることが可能となる。すなわち、反応溶媒は金属塩および配位子の溶解度を考慮するとともに、副生成物としての単核の金属錯体の生成量が最小となるように選択されるものである。かかるアルコールは後述の実施例中で採用するエタノール以外にもメタノール、(イソ)プロパノール等を用いることができる。反応溶媒としてのアルコールの使用量は反応物質に対して重量比で1～1000倍程度であることが望ましい。また反応温度は使用するアルコールの沸点程度が好ましい。

【0013】また前述した一般式(4)または(5)に示される化合物から水素原子を引き抜くために、このアルコール中にアルカリを添加して反応をおこなうことが望ましい。かかるアルカリとしては、アンモニア水が好適に用いられるが、十分に水素の引き抜きが行われ

【0015】つぎに本発明の光学素子は、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方を有する光学素子であって、これら発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方には、前述した一般式(1)または(2)で示される少なくとも1種の金属複核錯体が含有されていることを特徴とする。すなわち、本発明の金属複核錯体を単独あるいは複数種混合して、あるいは他の発光材料と組み合わせて用いてもよい。これら金属複核錯体に加えて、さらに蛍光色素が含有されていてもよい。かかる蛍光色素としては特に限定されないが、一例としてキナクリドンや下記構造式(6)で示されるDCM(4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン)が例示される。

【0016】

【化13】





【0017】本発明の光学素子の一実施態様としては、基板上に、陽極と、ホール輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することを特徴とする。各層の厚さは、光学素子の動作電圧や耐圧等を考慮して決定される設計事項である。また各層の形成方法は、真空蒸着法、スパッタリング法、LB(Langmuir-Brodget)法あるいは有機分子量線エピタキシ(MOMBE)法等を採用することが可能である。光学素子の安定性を高めるために、素子の一部あるいは全部を無機材料や有機材料あるいはそれらの積層材料からなる保護層で被覆してもよい。また色度を調整するためにカラーフィルタを組み込んでもよい。本発明の光学素子としては、エレクトロルミネセンス(EL)素子に好適に適用することが可能である。この他にも、光通信装置、光電変換装置、感光体、撮像装置あるいは照明装置等へ応用することもできる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照しつつさらに詳しく説明する。図1は本発明の光学素子を有機EL素子に適用した概略断面図である。このEL素子は、ガラス等の透明な基板6上に、一例としてITO(Indium Tin Oxide)からなる透明な陽極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2およびアルミニウム等の金属からなる陰極1を例えば真空蒸着法により順次形成し、必要に応じてパターンニングしたものである。

【0019】このEL素子は、陽極5と陰極1との間に直流電圧7を印加することにより、陽極5から注入されたホールがホール輸送層4を経て、また陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て、それぞれ発光層3に到達する。この結果、発光層3では電子/ホールの再結合が生じ、ここから所定波長の発光8が発生する。この発光8は透明な基板6側から観察することができる。

【0020】発光層3には本発明の金属複核錯体を含ませるのであるが、発光層3は実質的に1種あるいは複数種の金属複核錯体のみからなる層であってもよいし、金属複核錯体にさらに蛍光物質を添加した層であってもよい。また本発明の金属複核錯体と、他の発光物質であるアントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジンあるいはスチルベン等を併用してもよい。本発明の金属複核錯体、あるいはこれと蛍光物質との混合物は、電子輸送層2に含有させることもできる。

【0021】図2は本発明の光学素子を他の構造を有する有機EL素子に適用した例の概略断面図である。図2に示される光学素子は、前述の図1に示した光学素子構造から発光層を省略し、電子輸送層2とホール輸送層4の界面から所定波長の発光8が発生するものであり、他の構成要素は図1に示した光学素子に準拠する。本発明の金属複核錯体、あるいはこれにさらに蛍光物質を添加

した混合物は、電子輸送層2に含有される。なお図1および図2中のホール輸送層4の材料としては、例えばポルフィリン系化合物、アミン系芳香環族化合物等の使用が可能である。また陰極1としては、Al、Mg、Al-Mg合金、Mg-Ag合金、Al-Li合金あるいはCa等、低仕事関数の金属または合金を使用することができる。

【0022】本発明の発光素子を実際の有機EL素子に適用した具体例を、図3の概略斜視図に示す。図3のEL素子は、ホール輸送層4と、発光層3および電子輸送層2のいずれか少なくとも一方からなる積層体を、陰極1と陽極5の間に配設したものである。陰極1と陽極5は、ともにストライプ状にパターンニングするとともに互いにマトリクス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路9および10により時系列的に信号電圧を印加し、その交叉位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。

また陰極1と陽極5のストライプ状パターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0023】以下、本発明の金属複核錯体の製造方法につき、適宜比較例を加えながら詳細に説明を加える。

#### 実施例1

塩化亜鉛2.72gと、2-ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール(以下、Bi-OHと略記する)6.8gとを50mlのエタノール中で加熱溶解し、10分間還流した。この反応系にアンモニア水10mlを滴下し、滴下終了後、さらに30分間還流を継続した。反応終了後、室温まで放冷し、固体の反応生成物を分別して収集した。この反応生成物を純水およびエタノールで順次洗浄し、黄色の固体を得た。この固体を真空昇華により精製し、3.1gの2-ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール亜鉛複核錯体を得た。

【0024】このようにして得られた2-ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール亜鉛複核錯体のTOFマスペクトル分析結果(Finnigan Mat 社製 Vision 2000で測定)を図4および図5に示す。図4は分子量0~2000の範囲での測定結果を示す。この結果から、精製した反応生成物の分子量は755であり、 $Zn_2(Bi-O)_3$ の構造を有することが判る。また対アニオンとして塩素が検出された。図5は図4に示した親ピーク( $M^+$ )の拡大図であり、分子内に亜鉛原子が2個存在するときの、亜鉛の原子量64、66、68、70の存在比に対応した質量パターン(755、757、759)が得られ、亜鉛複核錯体であることを示している。

#### 【0025】比較例1

反応溶媒をエタノールから水へ変更した以外は実施例1に準じて反応をおこなったところ、 $Zn(Bi-O)_2$

の亜鉛単核錯体のみが得られ、TOFマスペクトル分析結果においても分子量755の複核錯体に相当する親ピークは得られなかった。

#### 【0026】実施例2

実施例1で使用した塩化亜鉛に替えて、塩化マグネシウム1.9gを使用した他は実施例1に準拠して反応をおこない、 $Mg_2(Bi-O)_3Cl$ の構造式に相当するマグネシウム複核錯体1.2gを得た。

#### 【0027】実施例3

塩化亜鉛2.72gと、2-ヒドロキシフェニルベンズチアゾール（以下、 $Bt-OH$ と略記する）6.8gとを50mlのエタノール中で加熱溶解し、10分間還流した。この反応系にアンモニア水10mlを滴下し、滴下終了後、さらに30分間還流を継続した。反応終了後、室温まで放冷し、固体の反応生成物を濾別して収集した。この反応生成物を純水およびエタノールで順次洗浄し、黄色の固体を得た。この固体を真空昇華により精製し、2.5gの2-ヒドロキシフェニルベンズチアゾール亜鉛複核錯体を得た。

【0028】このようにして得られた2-ヒドロキシフェニルベンズチアゾール亜鉛複核錯体のTOFマスペクトル分析結果(Finnigan Mat 社製 Vision 2000で測定)を図6および図7に示す。図6は分子量0~2000の範囲での測定結果を示す。この結果から、精製した反応生成物の分子量は806であり、 $Zn_2(Bt-O)_3$ の構造を有することが判る。また対アニオンとして塩素が検出された。図7は図6に示した親ピーク( $M^*$

$^{*}$ )の拡大図であり、分子内に亜鉛原子が2個存在するときの、亜鉛の原子量64、66、68、70の存在比に対応した質量パターン(806、808、810)が得られ、亜鉛複核錯体であることを示している。

#### 【0029】比較例2

反応溶媒をエタノールから水へ変更した以外は実施例1に準じて反応をおこなったところ、 $Zn(Bt-O)_2$ の亜鉛単核錯体のみが得られ、TOFマスペクトル分析結果においても分子量806の複核錯体に相当する親ピークは得られなかった。

#### 【0030】実施例4

実施例3で使用した塩化亜鉛に替えて、塩化マグネシウム1.9gを使用した他は実施例3に準拠して反応をおこない、 $Mg_2(Bt-O)_3Cl$ の構造式に相当するマグネシウム複核錯体1.1gを得た。

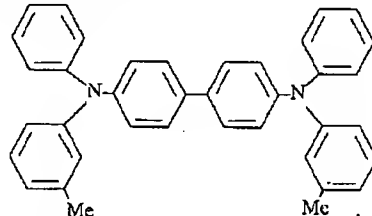
【0031】以下の実施例は、前実施例で得られた金属複核錯体を用いて、図2にその概略断面図を示した光学素子を作製した例である。

#### 実施例5

ITOからなる陽極5が表面に形成されたガラスからなる基板6上に、下記構造式(7)を有するホール輸送層N、N'-ビス(3-メチルフェニル)1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着してホール輸送層4を形成した。

#### 【0032】

#### 【化14】



(7)

【0033】次いでこのホール輸送層4上に前実施例1で合成した亜鉛複核錯体 $Zn_2(Bt-O)_3Cl$ を同じく真空蒸着して、発光層を兼ねる電子輸送層2を形成※

蒸着速度	: ホール輸送層	0.2~0.4 nm/sec
	電子輸送層	0.2~0.4 nm/sec
	陰極	1.1~1.3 nm/sec

真空度 :  $3 \times 10^{-4}$  Pa以下

【0034】このようにして作製した有機EL素子に、一例として18Vの直流電圧を印加し、その発光スペクトル強度をフォトマルチプライヤ(光電子増倍管)の出力強度で示した。これを図8に示す。発光スペクトルのピークは455nmにあり、青色の発光が得られた。

#### 【0035】実施例6

前実施例3で合成した亜鉛複核錯体 $Zn_2(Bt-O)_3$ を電子輸送層2の材料として採用した他は、前実施例5と同様に有機EL素子を作製した。実施例6のEL素子★50

※した。さらに陰極1としてアルミニウムを蒸着し、各層を必要に応じてパターニングした。各層の真空蒸着条件は、一例として次の通りとした。

★子の発光スペクトルを図9に示す。発光スペクトルのピークは465nmにあり、青色の発光が得られた。

#### 【0036】比較例3

前実施例1で合成した亜鉛複核錯体 $Zn_2(Bt-O)_3Cl$ に替えて、従来技術で触れたオキシニ錯体、具体的にはトリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを用いた以外は前実施例5に準じ、有機EL素子を作製した。比較例3によるEL素子の発光スペクトルを図10に示す。発光スペクトル強度のピークは、実施例5

および6のEL素子より長波長側にずれ、523nmの緑色発光であった。

【0037】以上、本発明を詳細に説明したが、これら実施例は単なる例示であって、本発明はこれら実施例に何ら限定されることはない。例えば金属複核錯体における各置換基の種類、金属元素および対イオンの種類等は任意に変更が可能である。これらの分子設計により、種々の色度や輝度を有する発光素子を得ることができる。また発光素子の層構成や電極構成等も実施例以外に各種構成が可能である。

【0038】

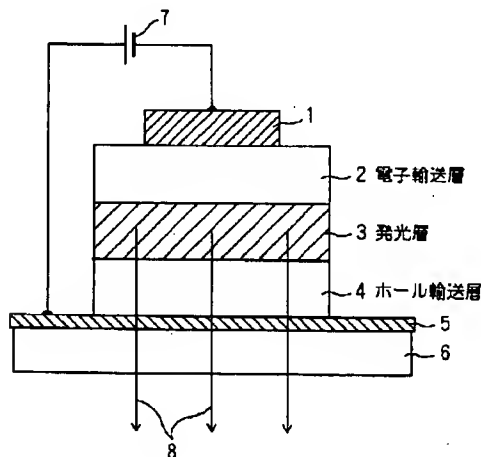
【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の金属複核錯体およびその製造方法によれば、高電子輸送性、種々の色度、高輝度および高蛍光性の新規有機発光材料およびその効率的な製造方法を提供することができる。また本発明の光学素子は、かかる新規有機材料を用いることにより、種々の色度で高輝度に発光する有機EL素子等の光学素子を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の一構成例を示す概略断面図である。

【図2】有機EL素子の他の一構成例を示す概略断面図

【図1】



である。

【図3】有機EL素子のさらに他の一構成例を示す概略斜視図である。

【図4】実施例1で合成した金属複核錯体のマスペクトルである。

【図5】実施例1で合成した金属複核錯体のマスペクトルの拡大図である。

【図6】実施例3で合成した金属複核錯体のマスペクトルである。

10 【図7】実施例3で合成した金属複核錯体のマスペクトルの拡大図である。

【図8】実施例5で作製した有機EL素子の発光スペクトルである。

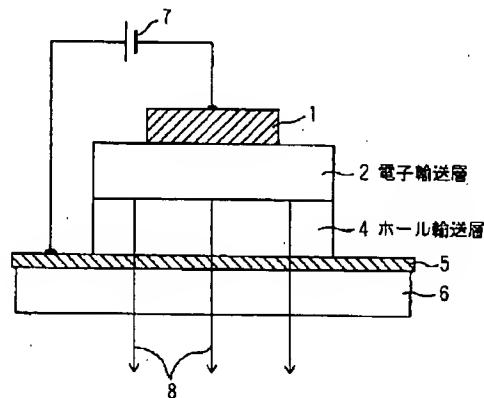
【図9】実施例6で作製した有機EL素子の発光スペクトルである。

【図10】比較例3の有機EL素子の発光スペクトルである。

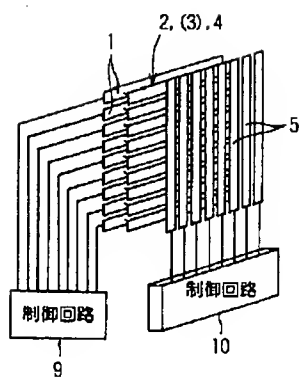
【符号の説明】

1…陰極、2…電子輸送層、3…発光層、4…ホール輸送層、5…陽極、6…基板、7…直流電圧、8…発光、9、10…制御回路

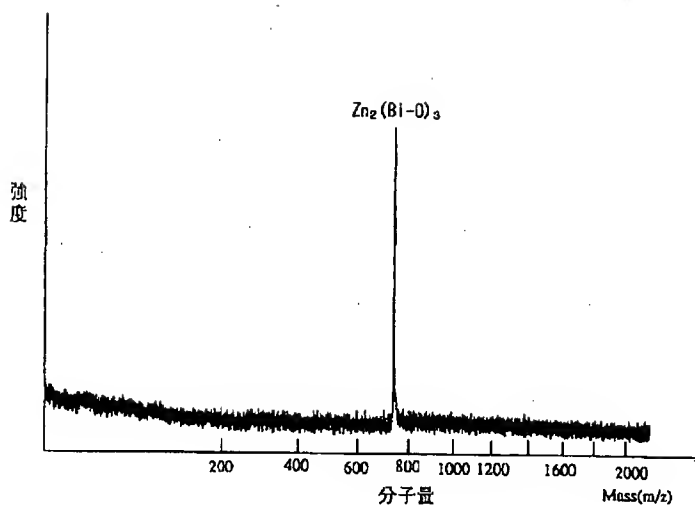
【図2】



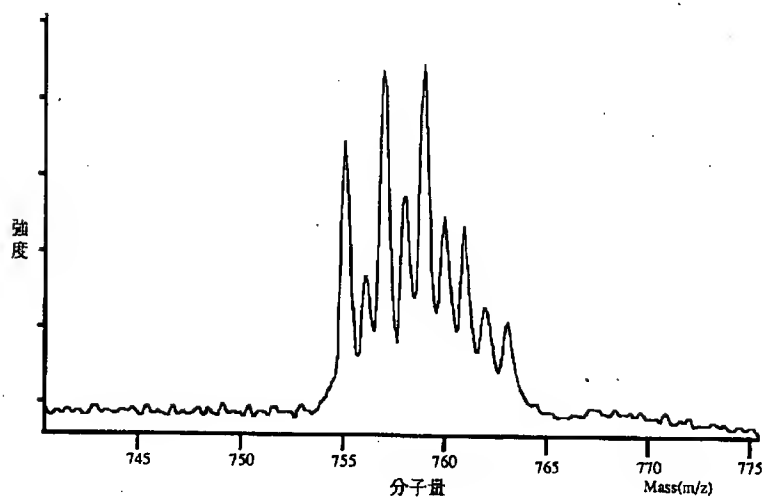
【図3】



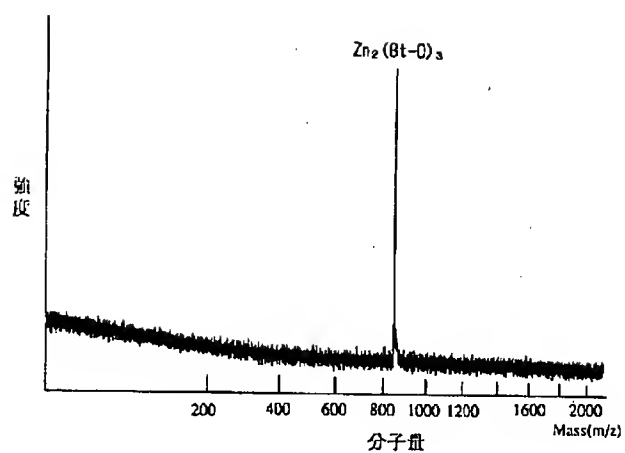
【図4】



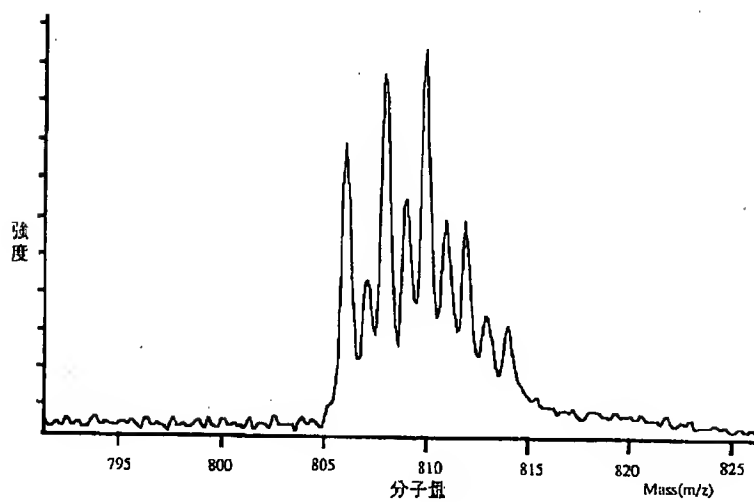
【図5】



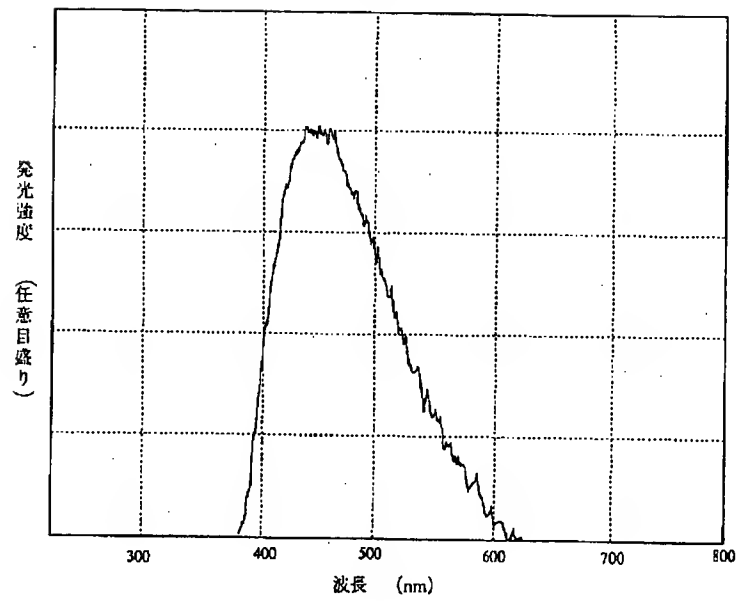
【図6】



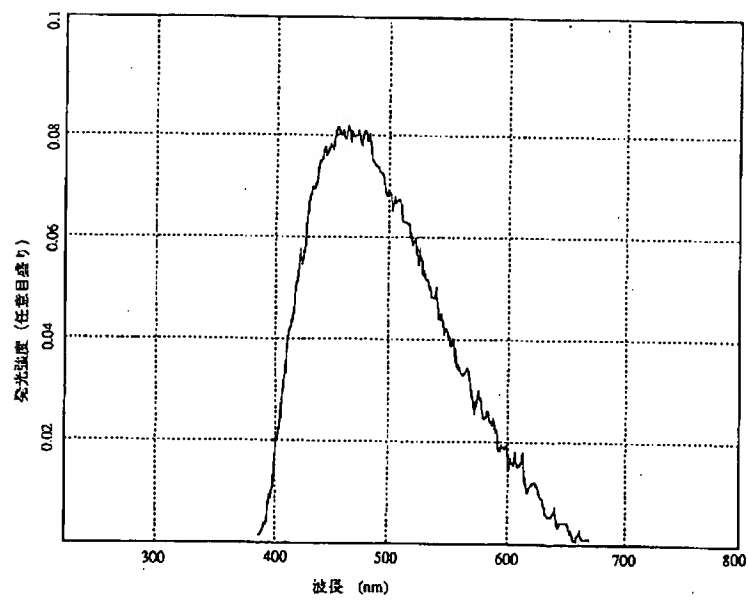
【図7】



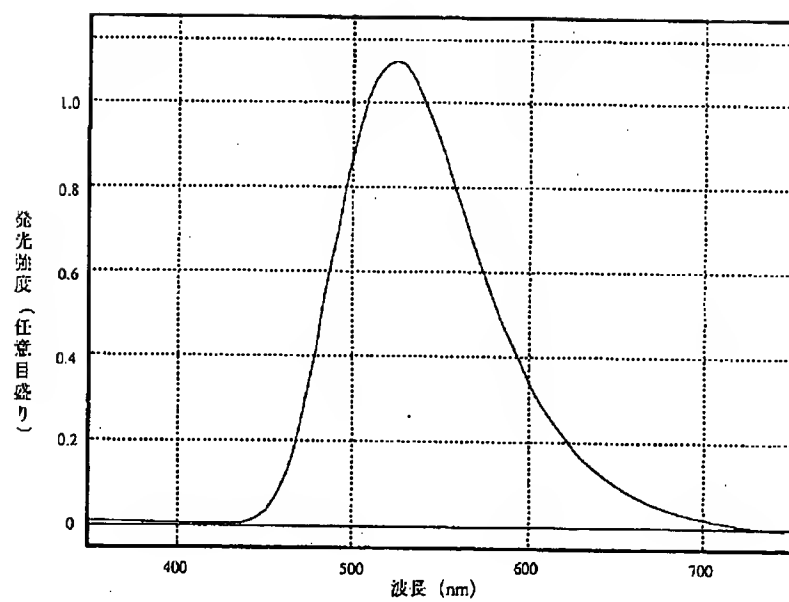
【図8】



【図9】



【図10】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the optical element which was located in a line and used this metal dinuclear complex for a metal dinuclear complex suitable as optical electronic material, such as a light emitting device, and its manufacture method, and the row in more detail about a new metal dinuclear complex and its manufacture method, and the optical element using this metal dinuclear complex.

[0002]

[Description of the Prior Art] The example using the oxine complex as a light emitting device using the organic photogene is a report (Appl.Phys.Lett., 51 (12), and 21 (Sept.1987)). Since it was carried out, research which aimed at the application to the flat-panel display of all solid-state types etc. has been advanced. As a material for obtaining high luminous efficiency, various metal complexes, such as a zinc complex and an aluminum complex, are proposed by present.

[0003] However, also in the organic EL element from which high brightness is obtained comparatively, in order brightness and a chromaticity are not enough and to obtain still more various luminescent color, development of a new organic photogene is desired.

[0004] This invention persons acquired knowledge that the specific metal dinuclear complex which has a predetermined ligand may serve as an organic photogene which has the various high brightness, high fluorescence nature, and high electronic transportability of a chromaticity, as a result of advancing a series of examination wholeheartedly, in order to meet this request. The thing which applied as a Japanese-Patent-Application-No. No. 137307 [ seven to ] specification and which adopts hydroxy benzoxazole and a quinolinol as a ligand is the example.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is proposed in view of this technical background, and has further, much more high brightness, high fluorescence nature, various chromaticities, and high electronic transportability -- it is offering a new organic material and its efficient manufacture method Moreover, another technical problem of this invention is offering the optical element which emits light in high brightness with various chromaticities by using the starting new organic material.

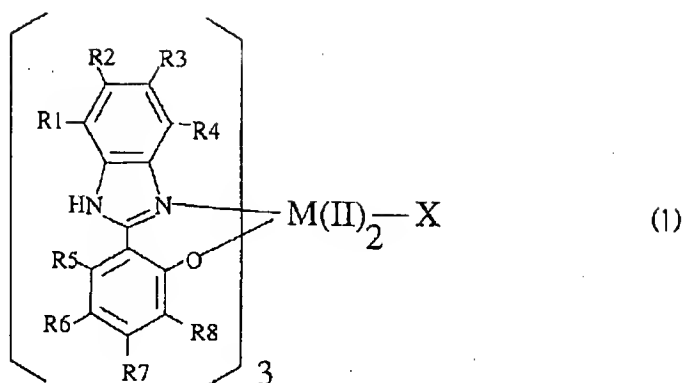
[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is proposed in order to attain the technical problem mentioned above. That is, the metal dinuclear complex of this invention is characterized by what is shown by the following general formula (1) or (2).

[0007]

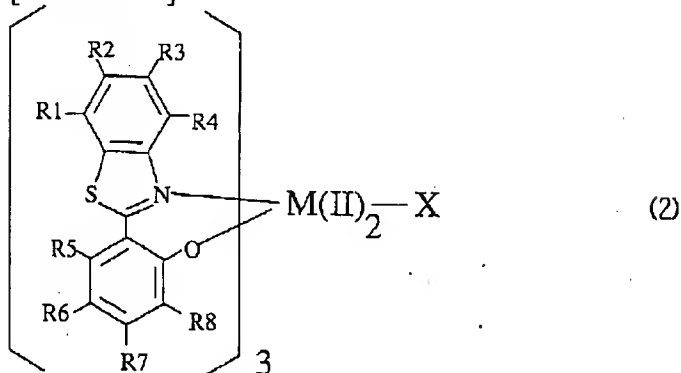
[Formula 9]





[0008]

[Formula 10]



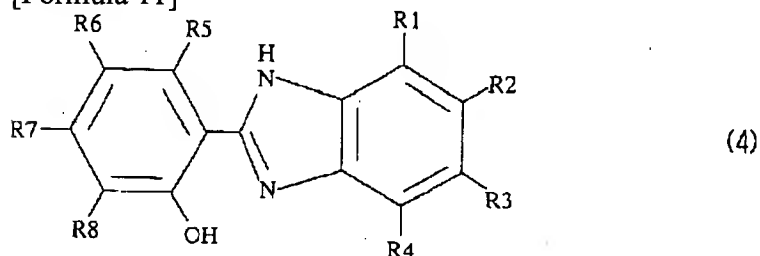
however, M (II) -- the [ periodic-table ] -- the [ 2A group element and ] -- any one sort of metals of the 2B group elements X any one sort of opposite anions of a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy machine, and the thiol groups R1, R2, and R -- 3, R4, R5, R6, and R7 And R8 any one sort in the alkyl group independently replaced by a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, a nitro group, a carboxyl group, a carbonyl group, the amino group, the amide group, sulfonic groups and these atoms, or the basis, respectively, an aryl group, and complex aromatic series is expressed

[0009] Moreover, the manufacture method of the metal dinuclear complex of this invention is characterized by obtaining the metal dinuclear complex which the metal salt shown by the following general formula (3) and the compound shown by the following general formula (4) or (5) are made to react in alcohol, and is shown by the above-mentioned general formula (1) or (2).

M(II)X<sub>2</sub> (3)

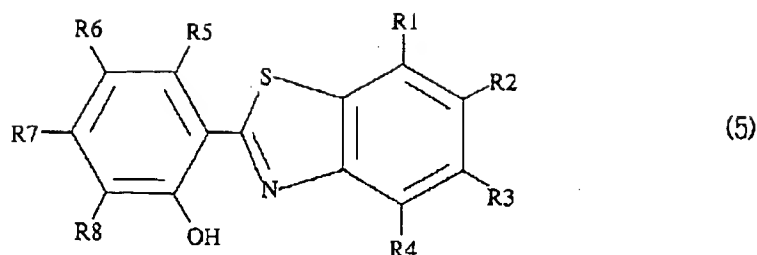
[0010]

[Formula 11]



[0011]

[Formula 12]



however, M (II) -- the [ periodic-table ] -- the [ 2A group element and ] -- any one sort of metals of the 2B group elements X any one sort of opposite anions of a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy machine, and the thiol groups R1, R2, and R -- 3, R4, R5, R6, and R7 And R8 any one sort in the alkyl group independently replaced by a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, a nitro group, a carboxyl group, a carbonyl group, the amino group, the amide group, sulfonic groups and these atoms, or the basis, respectively, an aryl group, and complex aromatic series is expressed

[0012] As alcohol of a reaction solvent, it is desirable to use the lower alcohol of carbon numbers 1-12. Alcohol stabilizes the dinuclear complex of divalent metal and becomes possible [ obtaining the specified substance good ]. That is, a reaction solvent is chosen so that the amount of generation of the metal complex of the single nucleus as a by-product may serve as the minimum while it takes into consideration the solubility of a metal salt and a ligand. This alcohol can use a methanol, propanol (ISO), etc. besides the ethanol adopted in the below-mentioned example. As for the amount of the alcohol used as a reaction solvent, it is desirable that they are about 1 to 1000 times in a weight ratio to a reacting matter. Moreover, the boiling point grade of reaction temperature of the alcohol to be used is desirable.

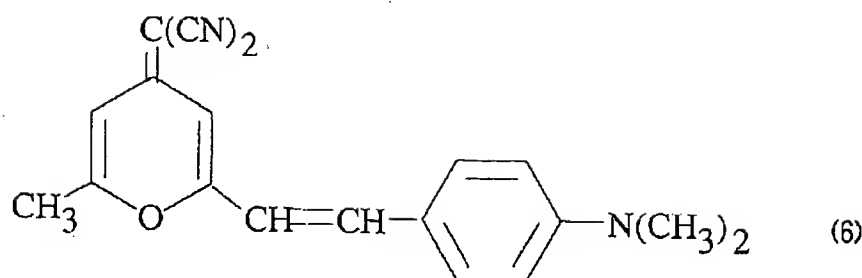
[0013] Moreover, in order to draw out a hydrogen atom from the compound shown in the general formula (4) mentioned above or (5), it is desirable to react by adding alkali into this alcohol. As this alkali, although aqueous ammonia is used suitably, as long as drawing of hydrogen is fully performed, you may use other alkali, such as a sodium carbonate, potassium carbonate, a sodium hydroxide, or a potassium hydroxide.

[0014] Although the zinc chloride was adopted in the example mentioned later as a metal salt shown by the general formula (3), it is not limited to a chloride that what is necessary is just to choose from a viewpoint of the solubility to a solvent as an anion. moreover -- as a metal -- the [ , such as Be, Mg, calcium, Sr, Ba, or Ra, / periodic-table ] -- the [ , such as 2A group element, and Zn Cd or Hg / periodic-table ] -- 2B group element is desirable

[0015] Next, the optical element of this invention is an optical element which has one side even if there are few luminous layers and electronic transporting beds either, and is characterized by at least one sort of metal dinuclear complexes shown by the general formula (1) mentioned above in one side even if there were few these luminous layers and electronic transporting beds either, or (2) containing. that is, independent in the metal dinuclear complex of this invention -- or two or more sorts may be mixed or you may use combining other luminescent material In addition to these metal dinuclear complex, fluorescence coloring matter may contain further. Although not limited especially as this fluorescence coloring matter, DCM (4-dicyanomethylene-6-(p-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran) shown with a Quinacridone or the following structure expression (6) as an example is illustrated.

[0016]

[Formula 13]



[0017] As one embodiment of the optical element of this invention, it is characterized by having the structure where the laminating of one side and the cathode was carried out to this order one by one even if there were few anode plates, hole transporting beds, and luminous layers and electronic transporting beds either on a substrate. The thickness of each class is a design matter determined in consideration of the operating voltage of an optical element, pressure-proofing, etc. Moreover, the formation method of each class can adopt a vacuum deposition method, the sputtering method, the LB (Langmuir-Brodget) method, or the organic molecular weight line epitaxy (MOMBE) method. In order to raise the stability of an optical element, you may cover a part or all of an element with the protective layer which consists of inorganic material, organic materials, or those charges of plywood. Moreover, in order to adjust a chromaticity, you may also incorporate a light filter. It is possible to apply suitable for an electroluminescence (EL) element as an optical element of this invention. In addition, it is also applicable to optical-communication equipment, a photoelectrical inverter, a photo conductor, image pick-up equipment, or a lighting system.

[0018]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in more detail, referring to a drawing. Drawing 1 is the outline cross section which applied the optical element of this invention to the organic EL element. This EL element forms the cathode 1 which consists of metals, such as the transparent anode plate 5 which consists of ITO (Indium Tin Oxide) as an example, the hole transporting bed 4, a luminous layer 3, the electronic transporting bed 2, and aluminum, one by one by the vacuum deposition method on the transparent substrates 6, such as glass, and it carries out patterning if needed.

[0019] When this EL element impresses direct current voltage 7 between an anode plate 5 and cathode 1, the electron into which the hole poured in from the anode plate 5 was poured from cathode 1 through the hole transporting bed 4 reaches a luminous layer 3 through the electronic transporting bed 2, respectively. Consequently, in a luminous layer 3, the reunion of an electron/hole arises and the luminescence 8 of predetermined wavelength occurs from here. This luminescence 8 is observable from the transparent substrate 6 side.

[0020] Although a luminous layer 3 is made to contain the metal dinuclear complex of this invention, a luminous layer 3 may be a layer which consists only of one sort or two or more sorts of metal dinuclear complexes substantially, and may be a layer which added the fluorescence matter further to the metal dinuclear complex. Moreover, you may use together the anthracene which are the metal dinuclear complex of this invention, and other photogenes, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, a perylene, a butadiene, a coumarin, an acridine, or a stilbene. The electronic transporting bed 2 can also be made to contain the metal dinuclear complex of this invention, or the mixture of this and the fluorescence matter.

[0021] Drawing 2 is the outline cross section of the example which applied the optical element of this invention to the organic EL element which has other structures. The optical element shown in drawing 2 omits a luminous layer from the optical-element structure shown in above-mentioned drawing 1, the luminescence 8 of predetermined wavelength occurs from the interface of the electronic transporting bed 2 and the hole transporting bed 4, and other components are based on the optical element shown in drawing 1. The metal dinuclear complex of this invention or the mixture which added the fluorescence matter further to this is contained in the electronic transporting bed 2. In addition, as a material of the hole transporting bed 4 in drawing 1 and drawing 2, use of a porphyrin system compound, an amine

system ring group compound, etc. is possible, for example. Moreover, as cathode 1, aluminum, Mg, a aluminum-Mg alloy, an Mg-Ag alloy, an aluminum-Li alloy, or calcium can use the metal or alloy of a low work function.

[0022] The example which applied the light emitting device of this invention to the actual organic EL element is shown in the outline perspective diagram of drawing 3. The EL element of drawing 3 arranges the layered product which consists of one side even if there are few hole transporting beds 4, and luminous layers 3 and the electronic transporting beds 2 either between cathode 1 and an anode plate 5. While carrying out patterning of both cathode 1 and the anode plate 5 to the shape of a stripe, they are made to intersect perpendicularly in the shape of a matrix mutually, they impress a signal level serially by the control circuits 9 and 10 with a built-in shift register, and they are constituted so that light may be emitted in the decussation position. Of course, the EL element of this composition can be used also as a picture reproducer as a display of a literal notation etc. Moreover, the stripe-like pattern of cathode 1 and anode plate 5 \*\* is arranged for every color of red (R), green (G), and blue (B), and it becomes possible to constitute multicolor or all full color solid-state type flat-panel displays.

[0023] Hereafter, explanation is added in detail about the manufacture method of the metal dinuclear complex of this invention, adding the example of comparison suitably.

The heating dissolution of 2.72g of example 1 zinc chlorides and the 2-hydroxyphenyl benzimidazole (it is hereafter written as Bi-OH) 6.8g was carried out in 50ml ethanol, and it flowed back for 10 minutes. 10ml of aqueous ammonia was dropped at this system of reaction, and reflux was continued for 30 more minutes after the dropping end. It cooled radiationally to the room temperature after the reaction end, and the solid resultant was carried out the \*\* exception and collected. This resultant was washed one by one by pure water and ethanol, and the yellow solid-state was obtained. Vacuum sublimation refined this solid-state and 3.1g 2-hydroxyphenyl benzimidazole zinc dinuclear complex was obtained.

[0024] Thus, the TOF mass spectrometry result (it measures by Vision 2000 made from Finnigan Mat) of obtained 2-hydroxyphenyl benzimidazole zinc dinuclear complex is shown in drawing 4 and drawing 5. Drawing 4 shows the measurement result in the range of molecular weight 0-2000. The molecular weight of the resultant refined from this result is 755, and is  $Zn_2 \cdot 3 (Bi-O)$ . It turns out that it has structure. Moreover, chlorine was detected as an opposite anion. Drawing 5 is the enlarged view of a parent peak ( $M^+$ ) shown in drawing 4, the mass pattern (755, 757, 759) corresponding to the abundance ratio of the zincky atomic weight 64, 66, 68, and 70 in case two zinc atoms exist in a molecule is obtained, and it is shown that it is a zinc dinuclear complex.

[0025] Except having changed the example of comparison 1 reaction solvent into water from ethanol, when reacted according to the example 1, it is  $Zn (Bi-O)_2$ . Only the zinc mononuclear complex was obtained and the parent peak which is equivalent to the dinuclear complex of molecular weight 755 also in a TOF mass spectrometry result was not obtained.

[0026] Changed to the zinc chloride used in the example 2 example 1, and 1.9g of magnesium chlorides was used, and also it reacted based on the example 1, and 1.2g of magnesium dinuclear complexes equivalent to the structure expression of  $Mg_2 \cdot 3 (Bi-O) Cl$  was obtained.

[0027] The heating dissolution of 2.72g of example 3 zinc chlorides and the 2-hydroxyphenyl bends thiazole (it is hereafter written as Bt-OH) 6.8g was carried out in 50ml ethanol, and it flowed back for 10 minutes. 10ml of aqueous ammonia was dropped at this system of reaction, and reflux was continued for 30 more minutes after the dropping end. It cooled radiationally to the room temperature after the reaction end, and the solid resultant was carried out the \*\* exception and collected. This resultant was washed one by one by pure water and ethanol, and the yellow solid-state was obtained. Vacuum sublimation refined this solid-state and 2.5g 2-hydroxyphenyl bends thiazole zinc dinuclear complex was obtained.

[0028] Thus, TOF mass spectrometry result of obtained 2-hydroxyphenyl bends thiazole zinc dinuclear complex (it measures by Vision 2000 made from Finnigan Mat) It is shown in drawing 6 and drawing 7. Drawing 6 shows the measurement result in the range of molecular weight 0-2000. The molecular weight of the resultant refined from this result is 806, and is  $Zn_2 \cdot 3 (Bt-O)$ . It turns out that it has structure. Moreover, chlorine was detected as an opposite anion. Drawing 7 is the enlarged view of a

parent peak (M<sup>+</sup>) shown in drawing 6, the mass pattern (806, 808, 810) corresponding to the abundance ratio of the zinc atomic weight 64, 66, 68, and 70 in case two zinc atoms exist in a molecule is obtained, and it is shown that it is a zinc dinuclear complex.

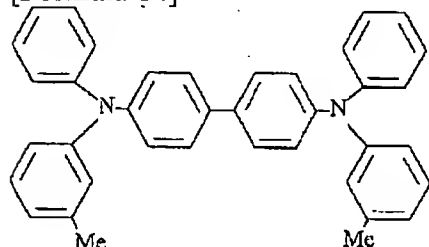
[0029] Except having changed the example of comparison 2 reaction solvent into water from ethanol, when reacted according to the example 1, it is Zn (Bt-O)<sub>2</sub>. Only the zinc mononuclear complex was obtained and the parent peak which is equivalent to the dinuclear complex of molecular weight 806 also in a TOF mass spectrometry result was not obtained.

[0030] Changed to the zinc chloride used in the example 4 example 3, and 1.9g of magnesium chlorides was used, and also it reacted based on the example 3, and 1.1g of magnesium dinuclear complexes equivalent to the structure expression of Mg<sub>2</sub> 3 (Bt-O) Cl was obtained.

[0031] The following examples are examples which produced the optical element which showed the outline cross section to drawing 2 using the metal dinuclear complex obtained in the last example. On the example 5 substrate 6 which consists of glass formed in the front face, the anode plate 5 which consists of ITO carried out vacuum deposition of the hole transportation agent N which has the following structure expression (7), the N'-screw (3-methylphenyl) 1, the 1'-biphenyl -4, and the 4'-diamine (TPD), and formed the hole transporting bed 4.

[0032]

[Formula 14]



(7)

[0033] Subsequently, similarly vacuum deposition of the zinc dinuclear complex Zn<sub>2</sub> 3 (Bi-O) Cl compounded in the last example 1 on this hole transporting bed 4 was carried out, and the electronic transporting bed 2 which serves as a luminous layer was formed. Furthermore, the vacuum evaporation of the aluminum was carried out as cathode 1, and patterning of each class was carried out if needed.

The vacuum deposition conditions of each class were carried out as follows as an example.

Evaporation rate : Hole transporting bed 0.2 - 0.4 nm/sec Electronic transporting bed 0.2 - 0.4 nm/sec

Cathode 1.1 - 1.3 nm/sec Degree of vacuum : It is [0034] below 3x10<sup>-4</sup> Pa. Thus, the direct current voltage of 18V was impressed to the produced organic EL element as an example, and the output intensity of a photomultiplier (photomultiplier tube) showed the emission spectrum intensity. This is shown in drawing 8. The peak of an emission spectrum is in 455nm, and blue luminescence was obtained.

[0035] Zinc dinuclear complex Zn<sub>2</sub> 3 compounded in the example 3 before an example 6 (Bt-O) It adopted as a material of the electronic transporting bed 2, and also the organic EL element was produced like the last example 5. The emission spectrum of the EL element of an example 6 is shown in drawing 9. The peak of an emission spectrum is in 465nm, and blue luminescence was obtained.

[0036] It changed to zinc dinuclear complex Zn<sub>2</sub> 3 (Bi-O) Cl compounded in the example 1 before the example 3 of comparison, and the organic EL element was produced according to the last example 5 the oxine complex which touched with the conventional technology, and except having specifically used tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum. The emission spectrum of the EL element by the example 3 of comparison is shown in drawing 10. The peak of emission spectrum intensity shifted to the long wavelength side from the EL element of examples 5 and 6, and was 523nm green luminescence.

[0037] As mentioned above, although this invention was explained in detail, these examples are mere instantiation and this invention is not limited to these examples at all. For example, the kind of the kind of each substituent in a metal dinuclear complex, a metallic element, and counter ion etc. can be changed arbitrarily. By these molecular designs, the light emitting device which has various chromaticities and

brightness can be obtained. Moreover, various composition is possible for lamination, electrode composition, etc. of a light emitting device in addition to an example.

[0038]

[Effect of the Invention] According to the metal dinuclear complex and its manufacture method of this invention, the new organic luminescent material and its efficient manufacture method of high electronic transportability, various chromaticities, high brightness, and high fluorescence nature can be offered so that clearly from the above explanation. Moreover, the optical element of this invention can offer optical elements, such as an organic EL element which emits light in high brightness with various chromaticities, by using the starting new organic material.

---

[Translation done.]